

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 666.295
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-254-264>

Поступила в редакцию 12.06.2023
Received 12.06.2023

И. А. Левицкий, М. В. Дяденко, Д. В. Кучерова

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ**

Аннотация. Приведены результаты исследований по получению полуфриттованных глазурных покрытий, обладающих антибактериальной активностью, посредством введения в их состав оксидов переменной валентности CeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 и MoO_3 . Основу сырьевых поликомпонентных композиций составляли алюмосиликатная многокальциевая стеклофритта, доломитовая мука, полевой шпат, глинозем, кварцевый песок, каолин мокрого обогащения и глина огнеупорная. Покрытия получены однократным обжигом на керамической основе керамогранита при температуре $1\ 200 \pm 5\ ^\circ\text{C}$ скоростным режимом в течение 60 ± 2 мин. Изучены процессы глазурирования покрытий, установлено влияние составляющих глазурных шихт на декоративно-эстетические характеристики глазурей (цвет, фактура, блеск и белизна). Определены показатели физико-химических свойств покрытий в соответствии с нормативной технической документацией на изделия: температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), термостойкость, химическая устойчивость, микротвердость, морозостойкость, износостойкость и др. Исследована антибактериальная активность покрытий по отношению к тест-штаммам *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Ключевые слова: антибактериальная активность, полуфриттованная глазурь, температурный коэффициент линейного расширения, микротвердость, блеск, белизна, растекаемость, термостойкость, износостойкость, химическая устойчивость

Для цитирования. Левицкий, И. А. Влияние оксидов металлов переменной валентности на физико-химические и антибактериальные свойства полуфриттованных глазурей / И. А. Левицкий, М. В. Дяденко, Д. В. Кучерова // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2024. – Т. 60, № 3. – С. 254–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-254-264>

I. A. Levitskii, M. V. Dyadenko, D. V. Kucherova

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

**INFLUENCE OF VARIABLE VALENCE METAL OXIDES ON PHYSICO-CHEMICAL
AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF SEMI-COATED GLAZES**

Abstract. The paper presents the results of studies on the production of semi-coated glazes with antibacterial activity by introducing variable valence oxides CeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 and MoO_3 into their composition. The raw polycomponent compositions were comprised of aluminosilicate multi-calcium glass frit, dolomite powder, feldspar, alumina, quartz sand, wet-enriched kaolin and refractory clay. The coatings were obtained by single firing on a ceramic-based porcelain stoneware at a temperature of $1\ 200 \pm 5\ ^\circ\text{C}$ in a high-speed mode for 60 ± 2 minutes. The study focused on the processes of glaze formation of coatings and the influence of the components of glaze charges on decorative and aesthetic characteristics of coatings (color, texture, gloss and whiteness). Parameters of physical and chemical properties were determined in accordance with the existing specification for the products, i. e. temperature coefficient of linear expansion, heat resistance, chemical resistance, microhardness, frost resistance, wear resistance, etc. Antibacterial activity of the coatings towards *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 test strains was studied.

Keywords: antibacterial activity, semi-coated glaze, temperature coefficient of linear expansion, microhardness, gloss, whiteness, spreadability, heat resistance, wear resistance, chemical resistance

For citation. Levitskii I. A., Dyadenko M. V., Kucherova D. V. Influence of variable valence metal oxides on physico-chemical and antibacterial properties of semi-coated glazes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 3, pp. 254–264 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-254-264>

Введение. Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание материалов, обеспечивающих антимикробную активность.

Бактериальные инфекции и связанные с ними осложнения являются причиной снижения качества жизни миллионов людей по всему миру. Наиболее распространенным путем передачи вирусов и бактерий является прямой контакт человека с фомитами. Вероятность такого контакта наблюдается в местах общественного пользования, микроклимат которых способствует росту количества микроорганизмов на поверхностях контакта [1–3].

Как известно [4–24], неорганические вещества, содержащие ионы переменной валентности, обладают антибактериальным действием. В качестве таковых выступают чаще всего ионы серебра, которые обладают олигодинамическим (бактерицидным) действием [4–6]. Медь и ее соединения также обладают выраженной антибактериальной активностью, обеспечивая антимикробные свойства материалов [7–13]. Установлено [14–16], что магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) тоже проявляют антибактериальные свойства. Это же характерно и для ZnO [17]. Авторами работ [18–20] установлено антибактериальное воздействие TiO_2 на ряд микроорганизмов. Механизм биоцидного воздействия данного оксида состоит в нарушении в микроорганизмах обмена веществ.

Известно также, что оксиды переходных металлов WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 обладают высокими биоцидными свойствами [21–24].

При комбинации ряда соединений часто наблюдаются синергизм и (или), наоборот, патентирование [20].

В настоящее время в Республике Беларусь по технологии фирмы Microban (США) на ОАО «Керамин» производится керамогранит с антибактериальным покрытием, создаваемым методом нанесения серебросодержащей посыпки на сырой слой глазури с последующим обжигом. Однако сформированный поверхностный слой не обеспечивает антибактериальные свойства после воздействия стирающей нагрузки на плитки, используемые для устройства полов.

Технология биоцидной защиты глазурей достигается введением в состав суспензии специальных добавок с последующим обжигом, обеспечивая длительную защиту от роста бактерий и микроорганизмов.

Такие покрытия должны обладать значительной степенью закристаллизованности, обеспечивая высокие эксплуатационные свойства, в том числе показатели истираемости, что позволит формировать глазурь матовой фактуры, обладающую противоскользящим эффектом. Кроме того, разработанные покрытия должны отвечать требованиям ГОСТ 13996 «Плитки керамические. Общие технические условия».

В связи с этим целью настоящей работы является разработка биоцидных полуфритованных глазурных покрытий для керамогранита, который рекомендуется к использованию в учреждениях здравоохранения, детских дошкольных учреждениях, учебных заведениях, спортивных сооружениях, на фармацевтических предприятиях, в пищевых производствах и др.

Материалы и методы исследований. Для синтеза биоцидных глазурей определены составы сырьевой смеси, переменными компонентами которой являлись фритта, доломитовая мука и биоцидные добавки (CeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , MoO_3) с шагом их варьирования 2,5 мас. % (рис. 1).

В качестве постоянных составляющих в исследуемой системе выбраны полевой

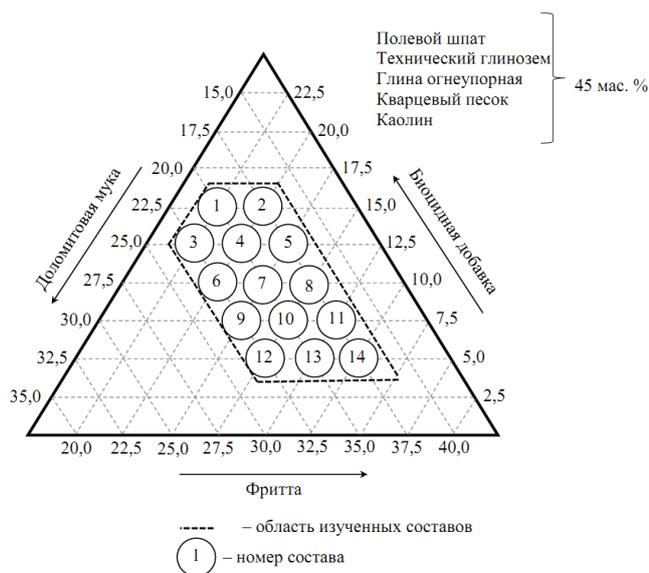


Рис. 1. Составы исследованных биоцидных глазурных покрытий, мас. %

Fig. 1. Compositions of the studied biocidal glaze coatings, wt. %

шпат, технический глинозем, глина огнеупорная, каолин и кварцевый песок, вводимые в суммарном количестве 45 мас. %.

Используемая фритта синтезирована в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и имеет следующий химический состав, мас. %: 45,53 SiO_2 ; 41,70 CaO ; 4,05 Al_2O_3 ; 1,34 MgO ; 3,73 B_2O_3 ; 2,17 ZrO_2 ; 0,98 Na_2O ; 0,11 K_2O ; 0,17 TiO_2 ; 0,22 Fe_2O_3 . Результаты ранее проведенных исследований [12, 13] установлено, что ее введение в состав глазурей в количестве 20,0–32,5 мас. % обеспечивает снижение температуры формирования стекловидного расплава и улучшает качество покрытия.

Количество доломитовой муки в исследуемой системе составляло 17,5–20,0 мас. %. Бицидные добавки для уничтожения широкой гаммы патогенных бактерий вводились в количестве 5–15 мас. %. В качестве электролитов во всех глазурных суспензиях использовался триполифосфат натрия марки А в количестве 0,2 мас. % и карбоксиметилцеллюлоза СМ 550 – 0,05 мас. % сверх 100 мас. % составляющих.

Для приготовления глазурных суспензий применялась фритта по СТБ 680, полевой шпат марки ПШС–0,03–21 (ТУ 5726–036–00193861–06 (Россия)), глинозем марки ГК (ГОСТ 6912 (Россия)), каолин марки КЖФ–1 (ТУ 5729–090–00284530–00 (Россия)), кварцевый песок ВС–030–В (Беларусь), доломитовая мука класса 4, марки А (Беларусь). Вводимые оксиды переменной валентности CeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 и MoO_3 (Россия) характеризовались квалификацией ч. д. а.

Для приготовления шихты сырьевые материалы предварительно высушивались при температуре 105 ± 2 °С до постоянной массы, не превышающей 1,5 %, затем смешивались согласно рецептуре и подвергались совместному мокрому помолу в фарфоровой микрошаровой мельнице фирмы Speedy (Италия) с использованием фарфоровых мелющих тел. Степень помола глазури контролировалась остатком на сите № 0056 (10 085 отв./см²), который составлял не более 0,3–0,5 %. Помол осуществлялся в течение 50 мин при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющем 2 : 1 : 0,35.

Полученная суспензия перед нанесением выдерживалась не менее 3 суток и при влажности 35 % наносилась на предварительно высушенные, очищенные и увлажненные поверхности полуфабриката с помощью фильеры № 06. Сушка глазурованных плиток осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 125 ± 5 °С в течение 30 мин. Опытные образцы подвергались обжигу в условиях ОАО «Керамин» в промышленной газопламенной печи поточно-конвейерной линии FMS-2950 при температуре $1\ 200 \pm 10$ °С в течение 60 ± 5 мин.

Блеск и белизна покрытий определялись на блеско-белизномере фотоэлектрическом ФБ-2 с использованием в качестве эталонов черного увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Погрешность определения составляла 1 %.

ТКЛР глазурных покрытий устанавливался с применением горизонтального электронного dilatометра DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) по ГОСТ 10978 «Стекло и изделия из него. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения» с погрешностью $\pm 0,5 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. Определение термостойкости покрытий, их химической устойчивости и других свойств осуществлялось по ГОСТ 27180 «Плитки керамические. Методы испытаний».

Микротвердость покрытий исследовалась с помощью прибора Wolpert Wilson (Германия) с погрешностью ± 1 МПа, а износостойкость – абразиметра JSO-8 Cabtec (Италия).

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии регистрировались с помощью прибора DSC 404 F3 фирмы Netzsch (Германия) при погрешности измерения $\pm 0,1$ °С.

Антибактериальная активность глазурных покрытий определялась РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск) в соответствии с ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов» с достоверностью результатов $\pm 0,03$.

Результаты и их обсуждение. С целью установления влияния температурно-временных режимов на качество формирования глазурного покрытия термообработка нанесенных глазурных покрытий производилась при температурах $1\ 170 \pm 5$; $1\ 180 \pm 5$ и $1\ 200 \pm 5$ °С с выдержкой при них в течение 50 ± 2 и 60 ± 2 мин.

Установлено, что оптимальным является обжиг глазурных покрытий при температуре $1\ 200 \pm 5$ °С с выдержкой при ней 60 ± 2 мин. При этом достигается высокое качество глазурных покрытий, за исключением церийсодержащих составов.

По результатам визуальной оценки выявлено следующее:

цвет и фактура полученного глазурного покрытия определяются в основном количественным содержанием вводимых добавок в сравнении с исходным составом, не содержащим оксиды переменной валентности;

составы, включающие CeO_2 во всем диапазоне содержания, не обеспечивали формирование качественного разлива глазури вследствие высокой температуры плавления CeO_2 и требовали корректировки ее состава в сторону снижения температуры плавления исходной матрицы;

введение Bi_2O_3 не оказывает существенного влияния на качественные характеристики и цветовую гамму покрытий, имеющих желтовато-кремовый цвет;

молибденсодержащие глазури характеризуются высокой белизной и заглушенностью покрытий в исследуемых пределах добавок, а вольфрамсодержащие – при содержании WO_3 7,5–15 мас.%;

глазурные покрытия, включающие оксид железа (III) и оксид марганца (IV), во всем диапазоне исследуемых концентраций имели широкую гамму окраски, которая изменялась от светло-шоколадно-коричневого цвета при использовании Fe_2O_3 и от коричневого до темно-коричневого цвета – при введении MnO_2 .

Ввиду высокой тугоплавкости CeO_2 произведена корректировка исходного состава с увеличением содержания фритты до 27,5–32,5 мас.%, полевого шпата – до 27,5 мас.% (вместо 25 мас.%) при одновременном снижении доломитовой муки до 10,0–12,5 мас.%, а глинозема – до 7,5 мас.% (вместо 10 мас.%). Данная корректировка обеспечила формирование глушеной глазури белого цвета при введении 7,5–15,0 мас.% CeO_2 . Использование 5 мас.% CeO_2 вызывало формирование недостаточно заглушенного покрытия кремово-белого цвета.

Основными декоративно-эстетическими показателями покрытий являлись их блеск и белизна. Использование исходного состава обеспечивало образование абсолютно прозрачного покрытия, блеск которого составлял 73–75 %. Скорректированные составы церийсодержащих глазурей характеризовались полуматовой фактурой со следующими значениями блеска: 35–38 % (матовые) при содержании 15 мас.% CeO_2 ; 51–55 % (полуматовые) – при 10 мас.% CeO_2 ; 63–66 % (блестящие) – при 5 мас.% CeO_2 .

Вольфрам- и молибденсодержащие глазури формировали матовые покрытия, бархатистой фактуры, со значением блеска 10–18 %.

Близкий уровень значений блеска (11–15 %) имели железосодержащие покрытия, которые отличались бархатистой матовостью.

Наиболее низкий блеск (4–8 %) типичен для марганецсодержащих покрытий, которые имели высокую степень кристаллизации.

Глазури, содержащие Bi_2O_3 , характеризовались наиболее высокими значениями блеска, составляющими 58–75 %, и их значения повышались с ростом содержания Bi_2O_3 .

Установлено, что показатель блеска покрытий определяется типом вводимых оксидов переменной валентности, которые располагаются в следующем порядке: $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{WO}_3 \rightarrow \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$. Однако представленная последовательность не согласуется с температурами плавления данных оксидов, °C: CeO_2 (2 425) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1 565) $\rightarrow \text{WO}_3$ (1 470) $\rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$ (820) $\rightarrow \text{MoO}_3$ (801) $\rightarrow \text{MnO}_2$ (535). На наш взгляд, данный факт обусловлен особенностями процессов кристаллизации глазурей.

Белизна определялась только для глушеных глазурей. Церийсодержащие качественные покрытия с содержанием 7,5–15 мас.% CeO_2 характеризовались белизной 63–78 %.

Высокие показатели белизны (58–75 %) характерны для молибденсодержащих покрытий и обеспечивают максимальную степень разлива во всем интервале содержания MoO_3 .

Для вольфрамсодержащих глазурей присущи показатели белизны 58–75 %, высокая растекаемость и требуемая степень их разлива.

Выявлено, что низкий уровень глушения покрытий наблюдался при введении Bi_2O_3 , при этом значения белизны составляли 30–38 % и снижались с ростом содержания вводимого оксида.

По результатам исследования белизны и сопоставления ее значений с показателями преломления вводимых оксидов переменной валентности установлено следующее. По мере повышения глушащей способности оксиды располагаются в ряд $\text{WO}_3 \rightarrow \text{CeO}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$. Представ-

ленная закономерность не согласуется с тем, какой вклад вносят используемые оксиды в величину показателя преломления: CeO_2 (2,14) \rightarrow WO_3 (2,5) \rightarrow MoO_3 (3,7) \rightarrow Bi_2O_3 (2,44). Это, очевидно, обусловлено в большей степени протекающими в покрытиях кристаллизационными процессами.

ТКЛР глазурей является одной из важнейших характеристик, которая определяется прочностью и длиной связей между элементами структуры, силой их взаимодействия, плотностью структурной упаковки. Снижение этих параметров способствует росту термического расширения покрытия.

Керамическая основа керамогранита, используемая в исследованиях, отличалась значением ТКЛР в интервале температур 20–400 °С, составляющим $72,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Величина ТКЛР глазурной матрицы исходного состава, не содержащей бицидных добавок, составляла $67,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, в то время как скорректированный для церийсодержащих покрытий исходный состав имел значение $66,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Зависимость ТКЛР от содержания оксидов переменной валентности, введенных взамен фритты, приведена на рис. 2.

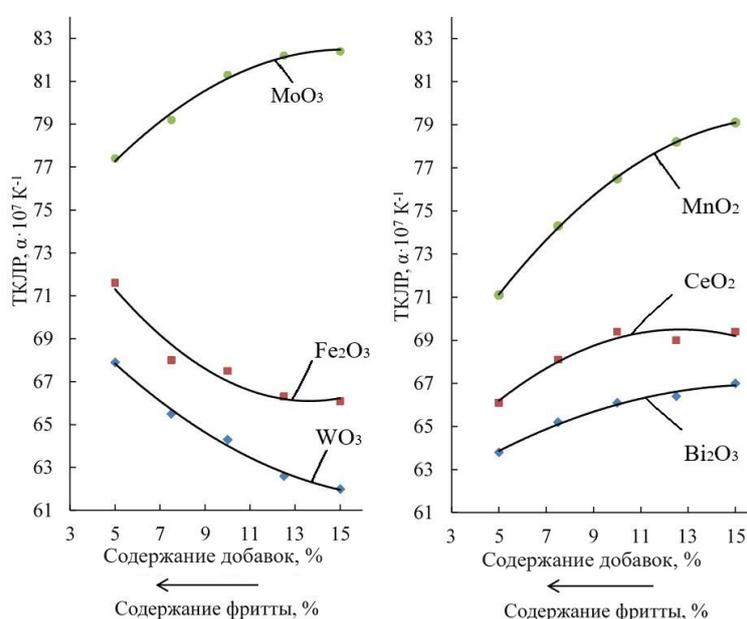


Рис. 2. Зависимость ТКЛР глазурного покрытия от содержания оксидов переменной валентности
Fig. 2. Dependence of the glaze coating thermal expansion on the content of oxides of variable valence

ТКЛР церийсодержащих глазурей составлял $(66,1\text{--}67,9) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, при этом его значения возрастали с повышением количества CeO_2 .

Введение WO_3 в составы исследуемых глазурей обуславливало снижение их термического расширения, что, по-видимому, вызвано упрочнением структурной сетки стекловидного материала. При этом ТКЛР таких глазурей составлял $(62,0\text{--}67,9) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Использование в составах глазурей Bi_2O_3 обеспечивало незначительный рост ТКЛР и его значения находились в интервале $(64,0\text{--}66,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Применение оксида железа Fe_2O_3 еще более существенно, чем в случае введения Bi_2O_3 , вызывало повышение значений ТКЛР до $(66,1\text{--}71,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Термическое расширение образцов с ростом содержания Fe_2O_3 также увеличивалось.

Введение MnO_2 в составы исследуемых глазурей обеспечивало величину ТКЛР цветных покрытий $(71,1\text{--}79,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, при этом значения термического расширения существенно возрастали с повышением содержания MnO_2 от 5 до 15 мас.%.

Добавление MoO_3 в составы также вызывало рост значений термического расширения пропорционально его содержанию в покрытиях и его значения находились в пределах $(77,4\text{--}82,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Все синтезированные глазури обеспечивали согласованность термического расширения керамической основы и покрытий.

Термостойкость глазурей находилась в интервале 200–300 °С, превышая технические требования, предъявляемые к покрытиям для керамогранита, которые в соответствии с нормативно-технической документацией должны составлять 150 °С.

Как известно, величина термической устойчивости покрытий закономерно повышается с уменьшением ТКЛР. Термостойкость, составляющую 300 °С, обеспечивали глазури, включающие CeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 и Fe_2O_3 . Значения термостойкости марганецсодержащих и молибденсодержащих покрытий составляли 250 °С. Исходный состав имел термостойкость 200 °С.

Химическая устойчивость всех синтезированных покрытий, включая исходные составы, определялась в соответствии с ГОСТ 27180 по отношению к раствору № 1 (гипохлорид натрия при содержании активного хлора 13 %), а также к раствору № 2 (раствор хлористого аммония концентрацией 100 г/дм³) в течение 24 ч, что позволяет отнести керамогранит к классу GA по химической устойчивости. При испытании воздействия раствора № 3 (3%-й раствор HCl) химическая устойчивость в течение 48 ч обеспечивалась для церий-, марганец- и железосодержащих покрытий.

Важным физико-химическим свойством, не нормируемым стандартом, является микротвердость глазурей, которая выступает одной из важнейших характеристик прочности структуры глазурного стекла и определяется степенью полимеризации его структурного каркаса, а также прочностью связи катион–кислород и рядом других структурных параметров.

Микротвердость исходного состава глазури составляла 4 203–4 312 МПа, скорректированного для церийсодержащих покрытий – 4 173–4 241 МПа.

Микротвердость всех изучаемых покрытий закономерно возрастала с повышением количества оксидов переменной валентности: церийсодержащих покрытий составляла 4 302–4 548 МПа, ванадийсодержащих – 5 834–6 224 МПа.

Введение Bi_2O_3 в составы глазурей повышало их микротвердость до 5 672–5 872 МПа, а Fe_2O_3 – до 5 312–6 221 МПа. Добавки MnO_2 вызывали рост микротвердости покрытий, которая находилась в пределах 5 816–6 370 МПа и являлась наиболее высокой в ряду анализируемых составов глазурей. MoO_3 также обеспечивал рост данного показателя до значений 4 575–5 632 МПа.

Следует отметить, что рассматриваемые оксиды по степени повышения микротвердости располагались в ряду $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{WO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2$, что не вполне согласуется с относительной твердостью вводимых оксидов по минералогической шкале.

Износостойкость глазурных покрытий является важнейшей эксплуатационной характеристикой керамогранита и ее исследования проводились в соответствии с ГОСТ 27180.

Вольфрам- и марганецсодержащие глазури отличались износостойкостью класса 3, а все остальные покрытия – 4.

Для испытаний антибактериальной активности использовались качественные образцы покрытий в виде плиток размером 50 × 50 мм, изготовленные в производственных условиях ОАО «Керамин», в количестве по 15 единиц каждого из составов, содержащих по 10 мас.% оксидов переменной валентности. В качестве эталона выбрана глазурь исходного состава, не содержащая биоцидные добавки. Ниже приведены результаты определения антибактериальной активности глазурных покрытий.

Антибактериальная активность глазурных покрытий в отношении грамположительного штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 находится в пределах $(0,71–1,15) \pm 0,3$. По влиянию на данный штамм покрытия, содержащие исследованные оксиды, можно расположить следующим образом: CeO_2 (0,71) → WO_3 (0,84) → Bi_2O_3 (0,99) → MoO_3 (1,02) → Fe_2O_3 (1,12) → MnO_2 (1,15).

По отношению к грамотрицательному штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 не обладали антибактериальной активностью глазури, содержащей CeO_2 и MoO_3 . Невысокая антибактериальная активность наблюдалась у марганец- и висмутсодержащих покрытий, которая имеет значения соответственно 0,30 и 0,33, несколько выше (0,65) – у вольфрамсодержащего состава. Высокие значения (1,09) по отношению к данному штамму характерны для глазури, содержащей Fe_2O_3 .

Фазовые переходы в процессе глазурирования исследовались с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии путем термообработки шихт глазурных композиций в интервале температур 20–1 200 °С (рис. 3).

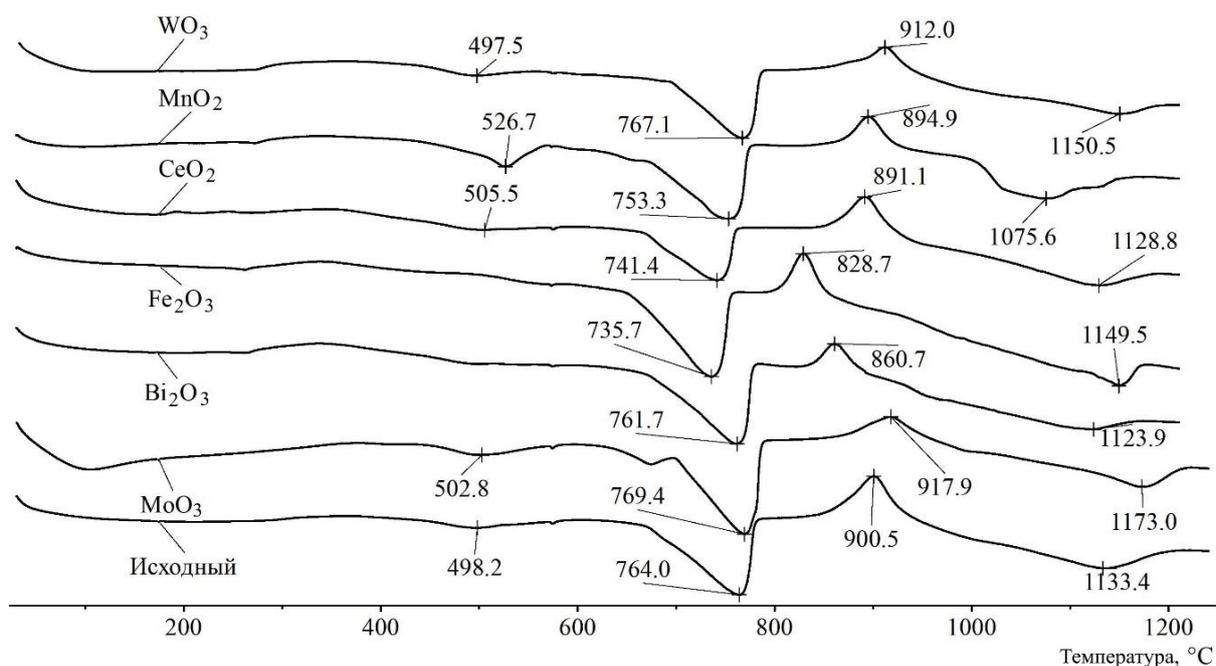


Рис. 3. Дифференциально-сканирующая калориметрия синтезированных глазурных покрытий

Fig. 3. Differential scanning calorimetry of synthesized glaze coatings

Эндотермические эффекты небольшой интенсивности в области температур 262,3–272,5 °С обусловлены удалением физически связанной влаги из глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит и гидрослюдистые составляющие) [25].

Для вольфрамсодержащей глазури в широкой области температур от 263,2 до 498,0 °С с максимумом при 357,2 °С наблюдался экзотермический эффект, обусловленный окислением части WO_2 до $\text{WO}_3/\text{W}_2\text{O}_5$ [26].

Менее выраженный экзотермический эффект для висмутсодержащей глазури в области температур от 263,9 до 498,6 °С с максимумом при 337,2 °С вызван окислением Bi_2O_3 до Bi_2O_5 [26].

Эндотермические эффекты с минимумом при 497,5–502,8 °С вызваны удалением химически связанной (конституционной) воды из глинистых минералов.

Для марганецсодержащей глазури отмечался также сравнительно интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 526,7 °С, связанный с переходом MnO_2 (пиролюзит) в β -курнакит ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$) по реакции $2\text{MnO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + 0,5\text{O}_2$ [25, 27]. Для этой же глазури характерен неглубокий эндотермический эффект при 680 °С, вызванный дальнейшим разложением пиролюзита с образованием β -курнакита ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$) и α -гаусманита ($\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$) [27].

Небольшой интенсивности эндотермические эффекты с минимумом при 573,2–575,1 °С, наблюдаемые у покрытий всех составов, обусловлены переходом низкотемпературного кварца в его высокотемпературную модификацию.

Глубокие эндотермические эффекты с минимумом при 735,7–769,4 °С характерны для глазурей всех исследованных составов по причине разложения доломита на MgO и CaCO_3 [25]. Различная площадь указанного эндотермического эффекта и значения температур находятся в соответствии с температурами плавления вводимых оксидов переменной валентности.

Для всех исследуемых глазурей характерны экзотермические эффекты, максимумы которых находятся в интервале 828,7–917,9 °С, связанные с формированием фазы анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Наиболее низкая температура формирования фазы (828,7 °С) определена для железосодержащего состава, наиболее высокая (917,9 °С) – для глазури, содержащей MoO_3 .

Данный экзотермический эффект для всех составов частично нивелировался за счет наложения на него эндотермического эффекта, вызванного диссоциацией кальцита, входящего в состав доломитовой муки.

Глубокий эндотермический эффект с минимумом в области температур 1 075,6–1 173,0 °С типичен для всех исследуемых глазурей и обусловлен плавлением составляющих глазурных шихт. Для исходного состава эта температура составляла 1 133,4 °С.

Проведенный анализ позволил установить особенности глазугообразования при введении в них добавок оксидов переменной валентности.

Так, максимум экзоэффектов температуры кристаллизации покрытий и минимумы эндоэффектов разложения доломита и плавления шихты при введении CeO_2 и MoO_3 повышаются, а для остальных оксидов – снижаются в сравнении с исходным составом, причиной чего являются особенности формирования глазурных покрытий в зависимости от содержания вводимых компонентов.

Заклучение. Исследовано влияние оксидов переменной валентности CeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 и MoO_3 на декоративно-эстетические, физико-химические и антибактериальные свойства полуфриттованных глазурей для керамогранита.

Достигнуто получение качественных покрытий при содержании фритты в количестве 25,0–32,5 мас.% с применением минеральных сырьевых материалов, включая доломитовую муку, полевой шпат, каолин, огнеупорную глину, кварцевый песок, а также глинозем и оксиды переменной валентности. В зависимости от их типа может обеспечиваться получение полупрозрачных (Bi_2O_3), глушеных (CeO_2 , MoO_3 , WO_3) или окрашенных (Fe_2O_3 , MnO_2) глазурей при температуре обжига $1\ 200 \pm 5$ °С и его продолжительности 60 ± 2 мин.

Технологический процесс приготовления и нанесения покрытий не требует использования дополнительного технологического оборудования и обеспечивается действующими режимами производства.

Раздельное введение Fe_2O_3 , Bi_2O_3 и MnO_2 в количестве 5–15 мас.%, а CeO_2 , WO_3 и MoO_3 – 7,5–10 мас.% позволяет обеспечить качественные глазурные покрытия, обладающие антибактериальным эффектом и отвечающие эстетическим характеристикам и требованиям нормативно-технической документации.

В работе исследованы процессы формирования глазурных покрытий в температурном интервале их наплавления, объясняемые диссоциацией глинистых составляющих, модификационными превращениями кварца из низкотемпературной в высокотемпературную форму, разложением доломита, формированием кристаллической составляющей покрытия и плавлением шихты.

Для ряда оксидов переменной валентности, включая оксиды железа (Fe_2O_3), марганца (MnO_2), молибдена (MoO_3) и вольфрама (WO_3), характерны процессы фазовых переходов с изменением их степени окисления.

Исследованные глазурные покрытия отличаются высокой степенью кристаллизации, что обеспечивает требуемые физико-химические и эксплуатационные свойства покрытий с антискользящими признаками, обусловленные матовой фактурой поверхности.

Разработанные рецептуры технологических покрытий и режимы их производства прошли апробацию в условиях ОАО «Керамин», что подтверждает возможность получения на их основе глазурных покрытий с антибактериальными свойствами.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору № X22УЗБ-023.

Acknowledgments. The work was carried out with financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research under contract no. X22UZB-023.

Список использованных источников

1. Bright, K. R. Occurrence of bacteria and viruses on elementary classroom surfaces and the potential role of classroom hygiene in the spread of infectious diseases / K. R. Bright, S. A. Boone, C. P. Gerba // J. Sch. Nurs. – 2010. – Vol. 26, № 1. – P. 33–41. <https://doi.org/10.1177/1059840509354383>
2. Occurrence of bacteria and biochemical markers on public surfaces / K. A. Reynolds [et al.] // Int. J. Environ Health Res. – 2005. – Vol. 15, № 3. – P. 225–234. <https://doi.org/10.1080/09603120500115298>
3. Boone, S. A. Significance of fomites in the spread of respiratory and enteric viral disease / S. A. Boone, C. P. Gerba // Appl. Environ Microbiol. – 2007. – Vol. 73, № 6. – P. 1687–1696. <https://doi.org/10.1128/AEM.02051-06>

4. Букина, Ю. А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Ю. А. Букина, Е. А. Сергеева // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 14, № 5. – С. 170–172.
5. Taylor, P. L. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. Part I: Chemical and biological properties / P. L. Taylor, A. L. Ussher, R. E. Burrell // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 35, № 26. – P. 7221–7229. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.040>
6. Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection / F. Furno [et al.] // *J. Antimicrob. Chemother.* – 2004. – Vol. 54, № 6. – P. 1019–1024. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh478>
7. Веселовский, А. В. Исследование механизма взаимодействия ионов меди с бактериями *Escherichia coli*: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.02 / А. В. Веселовский; Ин-т хим. физики РАН им. Н. Н. Семенова. – М., 2019. – 19 с.
8. Левина, Э. Н. Общая токсичность металлов / Э. Н. Левина. – Л.: Медицина, 1972. – 184 с.
9. Попова, Л. Ф. Медь / Л. Ф. Попова. – М.: Просвещение, 1989. – 182 с.
10. Grass, G. Copper as an Antimicrobial surface / G. Grass, C. Rensing, M. Solioz // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2011. – Vol. 77, № 5. – P. 1541–1547. <https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>
11. Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial-metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions / S. Mathews [et al.] // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2013. – Vol. 79, № 8. – P. 2605–2611. <https://doi.org/10.1128/AEM.03608-12>
12. Левицкий, И. А. Металлизованные глазурные покрытия для керамогранита, обладающие биоцидными свойствами / И. А. Левицкий, А. Н. Шиманская // Тр. БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2018. – № 2. – С. 132–139.
13. Матовая глазурь: пат. 23280 Республика Беларусь / И. А. Левицкий, С. В. Лозко. – Оpubл.: 16.11.2019.
14. Kong, H. One-step fabrication of magnetic γ -Fe₂O₃ / Polyrhodanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties / H. Kong, J. Song, J. Jang // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – P. 6735–6737. <https://doi.org/10.1039/C0CC00736F>
15. Carboxymethyl chitosan-functionalized magnetic nanoparticles for disruption of biofilms of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* / T. Chen [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 51, № 40. – P. 13164–13172. <https://doi.org/10.1021/ie301522w>
16. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on *Staphylococcus aureus* / N. Tran [et al.] // *Int. J. Nanomed.* – 2010. – Vol. 5. – P. 277–283. <https://doi.org/10.2147/ijn.s9220>
17. Savvova, O. V. Antibacterial composite glass coatings for protecting special-purpose steel panels / O. V. Savvova, L. L. Bragina // *Glass and ceramics*. – 2010. – Vol. 67, № 3. – P. 123–125. <https://doi.org/10.1007/s10717-010-9242-3>
18. Силикатные и электролитические полимер-оксидные покрытия медицинского назначения / Е. А. Яценко [и др.] // Изв. вузов. Северо-Кавказ. регион. Техн. науки. – 2021. – № 2. – С. 92–101. <https://doi.org/10.17213/0321-2653-2021-2-92-101>
19. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity / H. A. Foster [et al.] // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2007. – Vol. 90, iss. 6. – P. 1847–1868. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7>
20. Донцова, Т. А. Характеризация и фотоактивность оксида титана (IV), полученного из различных прекурсоров / Т. А. Донцова, И. Н. Иваненко, И. М. Астрелин // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2015. – Т. 6, № 1. – С. 85–96.
21. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces / C. Zolljrank [et al.] // *Mater. Sci. Eng., C*. – 2021. – Vol. 32, № 1. – P. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.010>
22. Robust antibacterial activity of tungsten oxide (WO_{3-x}) nanodots / G. Duan [et al.] // *Chem. Res. Toxicol.* – 2019. – Vol. 32, № 7. – P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00399>
23. Kumar, A. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity / A. Kumar, G. Pandey // *Am. J. Appl. Ind. Chem.* – 2017. – Vol. 3, № 3. – P. 38–42. <https://doi.org/10.11648/j.ajn.20170304.12>
24. Enhanced photocatalytic activity of V₂O₅ nanorods for the photodegradation of organic dyes: a detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity / S. K. Jayaraj [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2018. – Vol. 85. – P. 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.006>
25. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова [и др.]. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
26. Терельман, Ф. М. Молибден и вольфрам / Ф. М. Терельман, А. Я. Зворыкин. – М.: Наука, 1968. – 140 с.
27. Гельд, П. В. Процессы высокотемпературного восстановления / П. В. Гельд, О. А. Есин. – Свердловск: Гос. науч.-техн. изд. лит. по черной и цветной металлургии, 1957. – 329 с.

References

1. Bright K. R., Boone S. A., Gerba C. P. Occurrence of bacteria and viruses on elementary classroom surfaces and the potential role of classroom hygiene in the spread of infectious diseases. *Journal of School Nursing*, 2010, vol. 26, no. 1, pp. 33–41. <https://doi.org/10.1177/1059840509354383>
2. Reynolds K.A., Watt P.M., Boone S.A., Gerba C.P. Occurrence of bacteria and biochemical markers on public surface. *International Journal of Environmental Health Research*, 2005, vol. 15, no. 3, pp. 225–234. <https://doi.org/10.1080/09603120500115298>

3. Boone S. A., Gerba C. P. Significance of fomites in the spread of respiratory and enteric viral disease. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, vol. 73, no. 6, pp. 1687–1696. <https://doi.org/10.1128/AEM.02051-06>
4. Bukina Yu. A., Sergeeva E. A. Antibacterial properties and mechanism of bactericidal action of silver nanoparticles and ions. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 2012, vol. 5, no. 14, pp. 170–172 (in Russian).
5. Taylor P. L., Ussher A. L., Burrell R. E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. Part I: Chemical and biological properties. *Biomaterials*, 2005, vol. 26, no. 35, pp. 7221–7229. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.040>
6. Furno F., Morley K. S., Wong B., Sharp B. L., Arnold P. L., Howdle S. M., Bayston R., Brown P. D., Winship P. D., Reid H. J. Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2004, vol. 54, no. 6, pp. 1019–1024. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh478>
7. Veselovskii A. V. *Study of the mechanism of interaction of copper ions with bacteria Escherichia coli*. Moscow, 2019. 19 p. (in Russian).
8. Levina E. N. *General toxicity of metals*. Leningrad, Medicina Publ., 1972. 184 p. (in Russian).
9. Popova L. F. *Cuprum*. Moscow, Prosveshchenie Publ., 1989. 182 p. (in Russian).
10. Grass G., Rensing C., Solioz M. Copper as an Antimicrobial surface. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, vol. 77, no. 5, pp. 1541–1547. <https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>
11. Mathews S., Hans M., Mücklich F., Solioz M. Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial-metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, vol. 79, no. 8, pp. 2605–2611. <https://doi.org/10.1128/AEM.03608-12>
12. Levickii I. A., Shimanskaya A. N. Metallized glaze coatings for porcelain stoneware with biocidal properties. *Trudy BGTU. Ser. 2. Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya = Proceedings of BSTU. Issue 2. Chemical Engineering, Biotechnology, Geoecology*, 2018, vol. 2, no. 2, pp. 132–139 (in Russian).
13. Levickii I. A., Lozko S. V. *Matte glaze*. Patent Republic of Belarus, no. 23280. Publ. date 16.11.2019 (in Russian).
14. Kong H., Song J., Jang J. One-step fabrication of magnetic γ -Fe₂O₃/polyrhodanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties. *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, pp. 6735–6737. <https://doi.org/10.1039/C0CC00736F>
15. Chen T., Wang R., Xu L. Q., Neoh K. G., Kang E. T. Carboxymethyl chitosan-functionalized magnetic nanoparticles for disruption of bio-films of Staphylococcus aureus and Escherichia coli. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, no. 40, pp. 13164–13172. <https://doi.org/10.1021/ie301522w>
16. Tran N., Mir A., Mallik D., Sinha A., Nayar S., Webster T. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on Staphylococcus aureus. *International Journal of Nanomedicine*, 2010, vol. 5, pp. 277–283. <https://doi.org/10.2147/ijn.s9220>
17. Savvova O. V., Bragina L. L. Antibacterial composite glass coatings for protecting special-purpose steel panels. *Glass and ceramics*, 2010, vol. 67, no. 3, pp. 123–125. <https://doi.org/10.1007/s10717-010-9242-3>
18. Yacenko E. A., Ryabova A. V., Khramenkova A. V., Seredin B. M., Popov V. P., Ariskina D. N., Trofimov S. V., Kirilenko M. A., Kuznetsov O. Yu. Silicate and electrolytic polymer-oxide coatings for medical applications. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tekhnicheskie nauki = News from universities. North Caucasus region. Engineering Sciences*, 2021, no. 2, pp. 92–101 (in Russian). <https://doi.org/10.17213/0321-2653-2021-2-92-101>
19. Foster H., Ditta I., Varghese S., Steele A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, vol. 90, no. 6, pp. 1847–1868. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7>
20. Dontsova T. A., Ivanenko I. N., Astrelin I. M. Characterization and photoactivity of titanium (IV) oxide obtained from various precursors. *Himiya, fizika ta tekhnologiya poverhni = Chemistry, physics and surface technology*, 2015, vol. 6, no. 1, pp. 85–96 (in Russian).
21. Zollfrank C., Gutbrod K., Wechsler P., Guggenbichler J. P. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surface. *Materials Science and Engineering C*, 2021, vol. 32, no. 1, pp. 47–54 <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.010>
22. Duan G., Chen L., Jing Zh., Luna Pf., Wen L., Zhang L., Zhao L., Xu J., Li Zh., Yang Z., Zhou R. Robust antibacterial activity of tungsten oxide (WO_{3-x}) nanodots. *Chemical research in toxicology*, 2019, vol. 32, no. 7, pp. 1357–1366. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00399>
23. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity. *American Journal of Applied and Industrial Chemistry*, 2017, vol. 3, no. 3, pp. 38–42. <https://doi.org/10.11648/j.ajni.20170304.12>
24. Mukhtar F., Munawar T., Nadeem M. S., Rehman M. N., Riaz M., Iqbal F. Enhanced photocatalytic activity of V₂O₅ nanorods for the photodegradation of organic dyes: a detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, vol. 85, pp. 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.006>
25. Ivanova V. P. *Thermal analysis of minerals and rocks*. Leningrad, Nedra Publ., 1974. 399 p. (in Russian).
26. Terel'man F. M., Zvorykin A. Ya. *Molybdenum and wolfram*. Moscow, Nauka Publ., 1968. 140 p. (in Russian).
27. Gel'd P. V., Esin O. A. *High Temperature Recovery Processes*. Sverdlovsk, State scientific and technical publishing house of literature on ferrous and non-ferrous metallurgy, 1957. 329 p. (in Russian).

Информация об авторах

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Дяденко Михаил Васильевич – кандидат технических наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko@belstu.by

Кучерова Дарья Вячеславовна – соискатель. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kucherova.11.09@internet.ru

Information about the authors

Levitskii Ivan A. – Dr. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Dyadenko Mihail V. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko@belstu.by

Kucherova Darya V. – Graduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kucherova.11.09@internet.ru